

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03055544  
PUBLICATION DATE : 11-03-91

APPLICATION DATE : 25-07-89  
APPLICATION NUMBER : 01191628

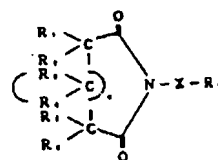
APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : ITO TAKAYUKI;

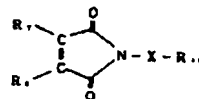
INT.CL. : G03C 8/40

TITLE : HEAT DEVELOPABLE COLOR  
PHOTOSENSITIVE MATERIAL

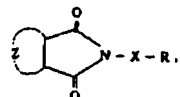
(I)



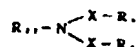
(II)



(III)



(IV)



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain color images which have a high image density and low stains both right after production and after the preservation with time by incorporating at least one kind of specific compds. into the above material.

CONSTITUTION: At least one kind of the compds. expressed by formulas I to IV are incorporated into the heat developable color photosensitive material having at least a photosensitive silver halide, binder and a dyestuff donative compd. which releases or forms a diffusive dyestuff in correspondence or reverse correspondence to the reaction to reduce the silver halide to silver. In the formulas I to IV, X denotes  $-SO_2-$ , etc.; n denotes 0 or 1 integer;  $R_1$  to  $R_8$  respectively denote a hydrogen atom, substd. or unsubstd. alkyl group, etc.;  $R_9$  to  $R_{14}$  respectively denote a substd. or unsubstd. alkyl group, aryl group, etc.; Z denotes the atom group which form respectively substd. or unsubstd. arom. rings or heterocycles by combining with each other. The color images having the excellent green preservable property, the high max. density of images and the low stains are obtd. in this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-55544

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 8/40

識別記号

5 0 5

庁内整理番号

6956-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全31頁)

⑮ 発明の名称 熱現像カラー感光材料

⑯ 特 願 平1-191628

⑰ 出 願 平1(1989)7月25日

⑱ 発 明 者 田 口 敏 樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 伊 藤 孝 之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

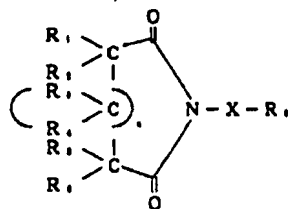
1. 発明の名称 熱現像カラー感光材料

2. 特許請求の範囲

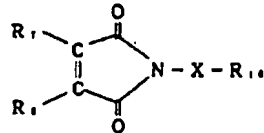
支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、ならびにハロゲン化銀が銀に還元される反応に対応もしくは逆対応して拡散性の色素を放出あるいは形成する色素供与性化合物を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下の一般式(I)~(IV)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする熱現像カラー感光材料。

一般式

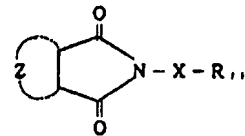
(I)



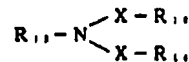
(II)



(III)



(IV)



一般式(I)~(IV)において、Xは $\text{C}=\text{O}$ 又は $\text{SO}_2$ を表す。nは0又は1の整数を表す。

R<sub>1</sub>~R<sub>2</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、それぞれ置換あるいは無置換の、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ

基、アルキルチオ基、アリールオキシ基又はアリールチオ基を表す。

$R_1 \sim R_4$  の中から選ばれた二つの置換基、又は  $R_1$  と  $R_2$  は互いに結合して環を形成してもよい。

$R_1 \sim R_4$  は、それぞれ置換あるいは無置換の、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。

$R_1$  と  $R_2$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $Z$  は互いに結合して置換あるいは無置換の芳香環又は複素環を形成する原子群を表す。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は熱現像カラー感光材料に関するものであり、特に生保存性に優れ、画像の最高濃度が高く、ステインの低いカラー画像を得ることができる熱現像カラー感光材料に関するものである。

#### (背景技術)

熱現像感光材料はこの技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、たとえば「写真工学の基礎」非銀塩写真編(1982

年コロナ社発行)の242頁〜255頁に記載されている。

熱現像でカラー画像を得る方法についても、多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許3,531,286号、同3,781,270号、同4,021,240号、ベルギー特許第802,519号、リサーチディスクロージャー誌(以下RDと略称する)1975年9月31〜32頁等には現像薬の酸化体とカプラーとの結合により色画像を形成する方法が提案されている。

しかし、上記のカラー画像を得る熱現像感光材料は非定着型であるため画像形成後もハロゲン化銀が残っており、強い光にさらされたり、長期保存をすると徐々に白地が着色してくるという重大な問題が引き起こされる。さらに、以上の諸方法では一般に現像に比較的時間を要し、得られた画像も高いカブリと低い画像濃度しか得られないという欠点を有していた。

これらの欠点を改善するため、加熱により画像

状に拡散性の色素を形成または放出させ、この拡散性の色素を、水などの溶媒によつて媒染剤を有する受像材料に転写する方法が提案されている。

(米国特許4,500,828号、同4,483,814号、同4,503,137号、同4,559,290号;特開昭59-165054号等)

上記の方法では、まだ現像温度が高く、感光材料の経時安定性も充分とは言えない。そこで塩基あるいは塩基プレカーサーと微量の水の存在下で加熱現像し、色素の転写を行わせることにより現像促進、現像温度の低下、処理の簡易化をする方法が特開昭59-218,443号、同61-238058号、欧州特許210,660A2号等に開示されている。

熱現像でボツのカラー画像を得る方法についても多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許4559290号にはいわゆるDRR化合物を色素放出能力のない酸化型にした化合物を還元剤もしくはその前駆体を存在させ、熱現像によりハロゲン化銀の露光量に応じて還元

剤を酸化させ、酸化されずに残った還元剤により還元して拡散性色素を放出させる方法が提案されている。また、欧州特許公開220746号、公開技報87-8199(第12巻22号)には、同様の機構で拡散性色素を放出する化合物として、N-X結合(Xは酸素原子、窒素原子または硫黄原子を表す)の還元的な開裂によつて拡散性色素を放出する化合物を用いる熱現像カラー感光材料が記載されている。

#### (発明が解決しようとする課題)

上記のような熱現像カラー感光材料においては、感光材膜中に、色素供与性化合物が含有されている。この色素供与性化合物は、現像処理時の高pH条件下において反応し、その原画像形成に必要な色素を生成する。ところが、この色素生成反応が、感光材料の生保存中に起きると、結果として、画像の白地部分のステインが上昇し、ディスクリミネーションの悪化をもたらす。特に、塩基や、塩基プレカーサーが膜中に共存する場合、この反応は起こりやすいことが認められたが、この主原因

は、保存中の膜のpHが上昇するためであると考えられる。

又、上記のような色素生成反応の他、膜のpHが上昇すると、膜中の有機物が空気酸化されてステインを生じたりするなど様々な問題が起こることがわかった。

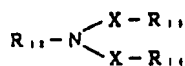
(発明の目的)

本発明の目的は、生保存性に優れた熱現像カラー感光材料、すなわち、製造直後および経時保存後のいずれにおいても画像濃度が高く、ステインの低いカラー画像を得ることができる熱現像カラー感光材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の目的は、支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、ならびにハロゲン化銀が銀に還元される反応に対応もしくは逆対応して拡散性の色素を放出あるいは形成する色素供与性化合物を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下的一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とす

(Ⅳ)



一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)において、Xは $\text{C}=\text{O}$ 又は $-\text{SO}_2-$ を記す。nは0又は1の整数を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、それぞれ置換あるいは無置換の、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基又はアリールチオ基を表す。

$R_1 \sim R_4$ の中から選ばれた二つの置換基、又は $R_1$ と $R_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。

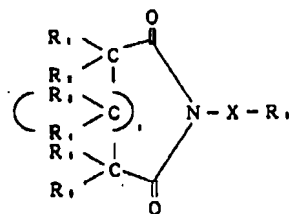
$R_5 \sim R_{11}$ は、それぞれ置換あるいは無置換の、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。

$R_{11}$ と $R_{12}$ は互いに結合して環を形成してもよい。Zは互いに結合してそれぞれ置換あるいは無置換の芳香環又は複素環を形成する原子群を表す。

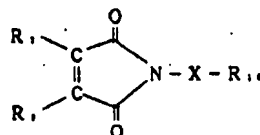
る熱現像カラー感光材料によって達成された。

一般式

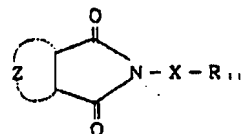
(Ⅰ)



(Ⅱ)



(Ⅲ)



本発明においては、一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)の化合物を酸プレカーサーとして使用する。

本発明における酸プレカーサーとは、熱もしくは加水分解により、酸を放出する化合物を表す。

一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)の化合物は、イミドあるいはアミンとカルボン酸あるいはスルホン酸の縮合体であり、一般に公知の化合物である。一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)の化合物については、イミドのカリウム塩とスルホン酸ハライド、又はカルボン酸ハライドの反応により、容易に合成することが可能であり、一般式(Ⅳ)の化合物についても、一級アミンとスルホン酸ハライドとの反応で同様に合成可能である。

一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)の化合物に含まれる置換基について述べる。

$R_1 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基又はアリールチオ基を表す。

上記アルキル基、アリール基等に対する置換基の例としてはハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、スルホ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、ジアルキルホスホリル基、ジアリールホスホリル基、カルボシアンアミド基、スルホンアミド基、カルバメート基、ウレイド基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基を挙げることができる。

$R_1 \sim R_n$  として好ましいものは水素原子、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基（炭素数20以下が好ましい。例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、アミル、ベンジル、*n*-オクチル、*i*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-ヘキサデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、デカリル、ヒド

シ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基を挙げることができる。

$R_1 \sim R_n$  についてより詳しく説明する。 $R_1 \sim R_n$  はそれぞれ置換又は無置換の、アルキル基（炭素数20以下が好ましい。例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、アミル、ベンジル、*n*-オクチル、*i*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-ヘキサデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、デカリル、ヒドロキシエチル、クロロメチル、ブロモメチル、アルコキシメチル）、アリール基（炭素数20以下が好ましい。例えばフェニル、トリル、クロロフェニル、キシリル、ナフチル、ジフェニル、アルコキシフェニル、アセチルフェニル）、複素環基（炭素数20以下が好ましい。例えばピリジル、フリル、アルキルピリジル、キノリル、イソキノリル、インドリル）を表す。

2は、互いに結合して置換又は無置換の芳香環（炭素数20以下が好ましい。例えばベンゼン、

ロキシエチル、クロロメチル、ブロモメチル、アルコキシメチル）、アリール基（炭素数20以下が好ましい。例えばフェニル、トリル、クロロフェニル、キシリル、ナフチル、ジフェニル、アルコキシフェニル、アセチルフェニル）、複素環基（炭素数20以下が好ましい。例えばピリジル、フリル、アルキルピリジル、キノリル、イソキノリル、インドリル）、である。

又、 $R_1 \sim R_n$  はそれぞれ置換又は置換基の、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。

上記アルキル基、アリール基等に対する置換基の例としては、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、スルホ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、ジアルキルホスホリル基、ジアリールホスホリル基、カルボシアンアミド基、スルホンアミド基、カルバメート基、ウレイド基、アルキル基、アリール基、アルコキ

トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ピフェニル、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、メトキシベンゼン、シアノベンゼン）、複素環（炭素数20以下が好ましい。例えばピリジン、フラン、チオフェン、キノリン）のいずれかを形成する原子群を表す。

該酸プレカーサーとして、一般式(1)～(4)の化合物を用いる場合、化合物を一種類単独で用いることも可能であるし、二種以上併用することも同様に可能である。又、感材膜への添加方法としては、まず当該分野では公知の乳化分散法を用いることが可能である。この際、該酸プレカーサーを、他の疎水性添加剤と共に乳化して添加することも可能であるし、単独で乳化して添加してもよい。さらに別の添加法として、特開昭59-174830号などにおいて公知の微粒子分散法を用いることも可能である。以上の添加法の中で本発明の化合物(1)～(4)については、微粒子添加法を用いるのが好ましい。又、添加層としては、感光性層、保護層、中間層のいずれも可能で